Ueber Terephtalaldehyd.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

eingereicht von

Wilhelm Löw
aus Zwickau in Böhmen.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545821_0134

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Adolph von Baeyer, auf dessen Anregung und unter dessen fachmännischer Leitung vorliegende Arbeit entstanden ist, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Desgleichen fühle ich mich gedrungen, meinen früheren Lehrern, Herrn Professor Dr. Fr. Wilhelm Gintl und Herrn Professor Dr. Erwein Willigk, für das rege Interesse, das sie in meinen Studien mir stets entgegengebracht, aufrichtigst zu danken.

Von Grimaux wurde im Jahre 1875[1]) aus dem durch Chloriren von Paraxylol erhaltenen Xylilenchlorid durch Kochen mit Wasser und Bleinitrat ein Körper erhalten, der als der Aldehyd der Terephtalsäure erkannt, aber nicht eingehender untersucht wurde.

Das Studium eines solchen Doppelaldehydes bietet nun gerade in der gegenwärtigen Zeit, wo die Chemiker den Festigkeitsverhältnissen in den organischen Verbindungen besondere Aufmerksamkeit schenken, ein erhöhtes Interesse in theoretischer Beziehung dar.

Denn wenn man auch nach den vorliegenden Thatsachen von vornherein annehmen muss, dass die Existenz einer zweiten, in der Parastellung befindlichen Aldehydgruppe das Verhalten der ersteren, in Bezug auf die Natur der Reaktion, nicht beeinflussen kann, so ist es doch ebenso wahrscheinlich, dass bei der auffallenden Beständigkeit aller Paraverbindungen auch der Paradialdehyd nebst seinen Derivaten in dieser Beziehung abnorme Eigenschaften zeigen wird.

Auch für die Farbenchemie versprach das Studium dieses Aldehydes wichtige Ergebnisse: Sollte es zum Beispiel möglich sein, die eine Aldehydgruppe desselben zum Aufbau eines Indigomoleküls zu benützen, so müsste man

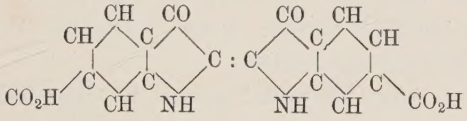
---

1) Grimaux, Compt. rend. 83. 825.

zu aldehyd- oder säureartigen Derivaten dieses Farbstoffes gelangen, deren Darstellung bis jetzt noch nicht möglich gewesen ist.

Ich habe mich daher nach diesen beiden Richtungen hin mit dem Studium des Terephtalaldehydes beschäftigt und gebe zunächst eine tabellarische Uebersicht der dabei entdeckten neuen Substanzen, an welche sich der experimentelle Theil der Arbeit und schliesslich eine theoretische Schlussbetrachtung anreiht.

Nitroterephtalaldehyd	$C_6H_3\begin{matrix}(COH)_2\\NO_2\end{matrix}$	
p. Oxymethylbenzoesäure	$C_6H_4\begin{matrix}CH_2OH\\CO_2H\end{matrix}$	1 4
Terephtalaldehydsäure	$C_6H_4\begin{matrix}COH\\CO_2H\end{matrix}$	1 4
Terephtalaldehydsäureäther	$C_6H_4\begin{matrix}COH\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$	1 4
Nitroterephtalaldehydsäure	$C_6H_3\begin{matrix}COH\\NO_2\\CO_2H\end{matrix}$	1 2 4
p. Aldehydzimmtsäure	$C_6H_4\begin{matrix}CH\,CH\,CO_2H\\COH\end{matrix}$	1 4
p. Aldehydzimmtsäureäther	$C_6H_4\begin{matrix}CH:CH\,CO_2C_2H_5\\COH\end{matrix}$	1 4
p. Dibromaldehydzimmtsäure	$C_6H_4\begin{matrix}CH\,Br\,CH\,Br\,CO_2H\\COH\end{matrix}$	1 4
Nitroaldehydzimmtsäure	$C_6H_3\begin{matrix}CH:CH\,CO_2H\\NO_2\\COH\end{matrix}$	1 2 4
Nitroaldehydzimmtsäureäther	$C_6H_3\begin{matrix}CH:CH\,CO_2C_2H_5\\NO_2\\COH\end{matrix}$	1 2 4
p. Zimmtcarbonsäure	$C_6H_4\begin{matrix}CH:CH\,CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$	1 4
p. Zimmtcarbonsäureäther	$C_6H_4\begin{matrix}CH:CH\,CO_2H\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$	1 4
p. Dibromzimmtcarbonsäure	$C_6H_4\begin{matrix}CH\,Br\,CH\,Br\,CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$	1 4

Nitrozimmtcarbonsäure	$CH:CHCO_2H$ $C_6H_3NO_2$ CO_2H	1 2 4
Dibromnitrozimmtcarbonsäure	$CHBrCHBrCO_2H$ $C_6H_3NO_2$ CO_2H	1 2 4
Nitrophenylpropiolcarbonsäure	$C:CCO_2H$ $C_6H_3NO_2$ CO_2H	1 2 4
p. Phenylendiacrylsäure	C_6H_4 $CH:CHCO_2H$ $CH:CHCO_2H$	1 4
p. Phenylendiacrylsäureäther	C_6H_4 $CH:CHCO_2C_2H_5$ $CH:CHCO_2H$	1 4
Tetrabromphenylendiacrylsäure	C_6H_4 $CHBrCHBrCO_2H$ $CHBrCHBrCO_2H$	1 4
p. Phenylendiacrylmethylketon	C_6H_4 $CHCHCOCH_3$ $CHCHCOCH_3$	1 4
Indigo-dicarbonsäure		

Experimenteller Theil.

I. Darstellung des Terephtalaldehydes.

Die Darstellung des Terephtalaldehydes wurde auf dem von Grimaux angegebenen Wege ausgeführt, nur dass statt des Xylilenchlorides das Bromid verwendet, und die Isolirung des fertigen Produktes in anderer Weise ausgeführt wurde, wobei folgendes Verfahren sich als zweckmässig erwies:

50 gr Paraxylol werden in einer Retorte bis auf 140° erhitzt, darein allmählig 150 gr Brom in Dampfform eingeführt, und nach vollendeter Operation der Retorteninhalt in eine Schale gegossen. Das nach dem Erkalten vollständig erstarrte Produkt wird durch Abpressen von den bei der Bromirung gebildeten Schmieren befreit, und stellt so eine zur Weiterverarbeitung direkt verwendbare krystallinische Masse dar vom Schmelzpunkt 135 bis 138°.

Dieses Xylilenbromid löst sich leicht in Chloroform, weniger leicht in Aether und krystallisirt in schönen prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 143°. Ein Theil Xylilenbromid wird nun mit einem Theil Bleinitrat und 20 Theilen Wasser so lange gekocht, bis die, die eingetretene Reaktion bekundende Entwicklung von Stickstoffperoxyd nicht mehr bemerkbar ist. Zur Fällung des im heissen Wasser gelösten Bleibromides wird die Flüssigkeit

mit einer Lösung von Natriumsulphat versetzt bis kein Niederschlag mehr entsteht, und heiss filtrirt; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit vollständig zu einer dicken Krystallmasse, die ausser dem gewünschten Produkt noch etwas Terephtalsäure, und die, im weiteren Verlauf der Arbeit näher zu besprechende, Terephtalaldehydsäure enthält. Das filtrirte Produkt wird mit Sodalösung behandelt, um die Säuren in Lösung zu bringen, filtrirt, und mit Wasser ausgewaschen.

Der so gewonnene Terephtalaldehyd zeigt die von Grimaux angegebenen Eigenschaften: er schmilzt bei 115°, krystallisirt in Nadeln, ist sehr leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Aether und heissem Wasser, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

II. Nitrirung des Terephtalaldehydes.

Bezüglich einer Nitrirung war im Vorhinein zu erwarten, dass der Terephtalaldehyd dieser Operation schwer zugänglich sein würde, indem einerseits parasubstituirte Körper eine grössere Heftigkeit des Molekularbaues bekunden, andrerseits Aldehyde an sich schwerer nitrirbar sind. Diesen Erwartungen entsprachen die Thatsachen insofern, als der Terephtalaldehyd den gebräuchlichen Mitteln der Nitrirung gegenüber sich als ganz unzugänglich und indifferent erwies, um erst bei einer besonders gewaltsam eingeleiteten Operation der erwarteten Reaktion zu genügen:

Die Lösung des Aldehydes in concentrirter Schwefelsäure wird auf 105° erwärmt, mit der Lösung der gleichen Menge Kaliumnitrat in concentrirter Schwefelsäure versetzt, das Gemisch, nachdem es noch 10 bis 15 Minuten auf einer Temperatur von 110 bis 115° erhalten wurde, nach dem allmähligen Erkalten in kaltes Wasser gegossen, und daraus das Produkt mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterlässt, nachdem sie durch Waschen mit Wasser, dann Sodalösung, endlich wieder mit Wasser, gereinigt wurde, beim Verdunsten das Produkt in vollkommen reinem Zustande.

Die Elementaranalyse ergab:

H = 2.90 berechnet H = 2.79

C = 53.70 C = 53.63 für

$C_8H_5O_4N$, entsprechend einem Nitroterephtalaldehyd

$$C_6H_3\begin{matrix}(COH)_2\\NO_2\end{matrix}.$$

Wird der Prozess mit kleinen Partien in dieser Weise durchgeführt, so erhält man 80% Ausbeute der Theorie; bei grösseren Mengen als 4 gr ist das Salpetergemisch allmählig hinzuzufügen, um ein zu plötzliches Steigen der Temperatur verhindern zu können.

Der Nitroterephtalaldehyd krystallisirt in schön ausgebildeten Säulen, aus Aether in grossen Rhomboedern, ist sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, heissem Wasser, schmilzt bei 86° und sublimirt in grossen Nadeln. Da die Nitrogruppe zu einer Aldehydgruppe in der Ortho-Stellung sich befinden muss, so gibt dieser Körper mit Aceton und Natronlauge die Indigoreaktion.[1])

1) Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. XV. 2856.

III. Oxydation des Terephtalaldehydes.

a) Terephtalaldehydsäure.

Bei der Oxydation liefert der Terephtalaldehyd im Allgemeinen, unter gleichzeitiger Einwirkung der Agentien auf beide Aldehydgruppen, Terephtalsäure. Nun lag der Gedanke nahe, die Einwirkung der oxydirenden Agentien dermassen zu beschränken, dass das Zwischenglied, eine Aldehydsäure, sich bilde. Durch folgende Arbeitsweise gelang es thatsächlich, die gesuchte Terephtalaldehydsäure in bequemer Weise herzustellen:

Zur heiss gesättigten Lösung von vier Theilen Terephtalaldehyd in Wasser setzt man eine, mit Schwefelsäure versetzte, Lösung von drei Theilen Kaliumbichromat, und erhitzt am Wasserbad einige Stunden, bis die Flüssigkeit mit einer dichten Krystallmasse erfüllt ist, worauf man langsam erkalten lässt. Die ausgeschiedene Krystallmasse, welche ausser der Terephtalaldehydsäure stets etwas unzersetzten Aldehyd sowie etwas Terephtalsäure enthält, wird von der Flüssigkeit getrennt, (die Mutterlauge setzt nach mehrtägigem Stehen noch eine geringe Menge dieses Niederschlages ab), ausgewaschen, und mit Sodalösung in der Wärme ausgezogen, wobei der Terephtalaldehyd im Rückstand bleibt. Die Lösung wird mit Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag in einem Extractionsapparate mit Chloroform ausgezogen, wobei die Terephtalsäure ungelöst bleibt, während das in Lösung gegangene Produkt sich als vollständig rein erweist.

Die Elementaranalyse des Silbersalzes ergab:

H	= 1.90	berechnet H	= 1.94
C	= 37.30	C	= 37.35
Ag	= 42.21	Ag	= 42.02

für die Formel $C_8H_5O_3Ag$.

Die so erhaltene Terephtalaldehydsäure $C_6H_4\overset{COH}{\underset{CO_2H}{}}\ \overset{1}{\underset{4}{}}$ stellt einen in Nadeln krystallisirten, in Aether, Chloroform nicht leicht, in heissem Wasser schwer löslichen Körper dar, welchem einerseits als Aldehyd, andrerseits als Säure ganz besonders bemerkenswerte Eigenschaften zukommen. Als Repräsentanten derartiger Säuren sind in der aromatischen Reihe bereits bekannt die Opiansäure und die Norropiansäure, deren Eigenschaften als Aldehyde jedoch wesentlich verschieden sind von denen der Terephtalaldehydsäure. Während die Norropiansäure bereits in der Kälte ammoniakalische Silberlösung reduzirt, zeigt die Terephtalaldehydsäure nur nach langem Kochen Spuren einer Silberreduktion; mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid tritt sie gar nicht in Reaktion.

Dieses verschiedene Auftreten der Aldehydgruppe findet seine Erklärung in der Stellung derselben zum Carboxyl, indem sich bei der Terephtalaldehydsäure der befestigende Einfluss geltend macht, den zwei in der Parastellung im Benzolkern befindliche Gruppen aufeinander ausüben, und der das Eintreten ganz normaler Reaktionen der Aldehydgruppe sehr erschwert oder verhindert.

Der Aethyläther $C_6H_4\overset{COH}{\underset{CO_2C_2H_5}{}}\ \overset{1}{\underset{4}{}}$, hergestellt aus der Säure mit Alkohol im Chlorwasserstoffstrom, krystallisirt in sehr schönen, zu Gruppen vereinigten Spiessen, reduzirt Silber aus der ammoniakalischen Lösung bei kurzem Erhitzen als glänzenden Metallspiegel und zeigt überhaupt alle Eigenschaften eines Aldehydes.

b) Nitroterephtalaldehydsäure.

Für die Nitrirung der Terephtalaldehydsäure wurde folgende Arbeitsmethode angewendet:

Eine Lösung von Terephtalaldehydsäure (4 Theile) in concentrirter Schwefelsäure wird auf 105° erwärmt, mit der schwefelsauren Lösung von 3 Theilen Kaliumnitrat versetzt, einige Minuten auf 110° erhalten und nach dem allmähligen Erkalten in kaltes Wasser gegossen und filtrirt.

1. Im Niederschlage befindet sich ein Gemenge mehrerer Säuren; dasselbe wird nach dem Auswaschen mit wenig Wasser ausgekocht und das Filtrat mit etwa dem zehnten Theil des Volumens Alkohol versetzt; es fällt unter diesen Umständen nach dem Erkalten nur unzersetztes, ursprüngliches Produkt mit anderen Verunreinigungen aus der Lösung, während die hievon filtrirte Flüssigkeit mit 2. vereinigt werden kann.

2. Das Filtrat wird ausgesalzen, mit Aether ausgezogen, der Rückstand nach dem Verdunsten des Aethers mit Wasser so lange zusammengerieben, bis dasselbe nicht mehr wesentlich gelb gefärbt wird, und nun aus heissem Wasser umkrystallisirt. Nach dem Erkalten fällt die Nitroterephtalaldehydsäure vollständig rein in der charakteristischen Krystallform aus der Lösung. In der Mutterlauge findet sich die bei der Nitrirung in geringer Menge entstehende, bei 184° schmelzende isomere Säure

$$C_6H_3\begin{matrix}COH\ 1\\NO_2\ 3\\CO_2H\ 4\end{matrix}$$

Eine Silberbestimmung im Silbersatz ergab

Ag = 35.69 berechnet Ag = 35.75

für $C_8H_4O_5NAg$ von der Konstitution $C_6H_3\begin{matrix}COH\ 1\\NO_2\ 2\\CO_2H\ 4\end{matrix}$

Diese Säure löst sich sehr leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus in grossen, vierseitigen, nadelförmigen Prismen, ist leicht löslich in Aether, Alkohol, schwer löslich in Chloroform, Benzol und schmilzt bei 160°. Die Orthostellung der Nitro- zur Aldehydgruppe ist dadurch erwiesen, dass die Säure mit Aceton condensirt, Indigo gibt[1]) (Indigodicarbonsäure).

Das Silbersalz der Säure löst sich in vielem Wasser.

c) p. Zimmtcarbonsäure.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Aldehydgruppe in der Terephtalaldehydsäure der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid[2]) bei höherer Temperatur vollständig widersteht. Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn der Aether dieser Säure zur Reaktion herangezogen wird, indem bei letzterem die charakteristischen Eigenschaften eines Aldehydes in vollem Umfange zur Geltung gelangen, welcher Umstand die Herstellung der entsprechenden Zimmtsäure durch folgendes Verfahren ermöglicht:

Ein Theil Terephtalaldehydsäureäther wird mit einem Theil Natriumacetat und zwei Theilen Essigsäureanhydrid 10 Stunden einer Temperatur von 160° ausgesetzt; die Hauptreaktion ist in wenigen Stunden vollendet, doch ist

---

1) Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. XV. 2856.
2) Perkin, Jahresber. 1877. 789.

zur Erzielung besserer Ausbeuten mindestens die angegebene Zeit einzuhalten. Die Reaktionsmasse wird in der Wärme mit Sodalösung ausgezogen und mit Schwefelsäure daraus die bei der Reaktion gebildete Aethersäure $C_6H_4\begin{matrix}CH\,CH\,CO_2H & 1\\ CO_2C_2H_5 & 4\end{matrix}$ gefällt; dieser Körper schmilzt bei 220° und krystallisirt aus Aether in schönen, zu Gruppen vereinigten, flachen prismatischen Krystallen.

Die Verseifung dieses Aethers geht glatt vor sich, wenn man die Natronlösung desselben mit Zusatz etwas überschüssiger Natronlauge eine halbe Stunde im Kochen erhält. Die aus der Natronlösung durch Fällung mit Schwefelsäure erhaltene Zimmtcarbonsäure stellt ein unschmelzbares, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlösliches Pulver dar, das nur in kochendem Eisessig sich in geringer Menge auflöst und beim Erkalten in schönen schuppenförmigen Krystallen herausfällt. Die Säure sublimirt krystallinisch.

Die Analyse des Silbersalzes ergab:

H	= 1.55	berechnet H	= 1.48
C	= 29.48	C	= 29.55
Ag	= 52.92	Ag	= 53.20

für $C_{10}H_6H_4Ag_2$ entsprechend der Konstitution

$$C_6H_4\begin{matrix}CH\,CH\,CO_2Ag & 1\\ CO_2Ag & 4\end{matrix}$$

d) Dibromzimmtcarbonsäure.

Zur Sicherstellung der Konstitution der besprochenen Zimmtcarbonsäure war es nöthig, die Existenz der Acrylsäuregruppe durch Nachweis der doppelten Bindung in der fetten Seitenkette zu demonstriren. Die Versuche jedoch, dieser Konstitutionsfrage durch eine Addition ge-

recht zu werden, führten zu dem unerwarteten Resultate, dass die vorliegende Säure weder durch Bromdampf, noch durch flüssiges Brom bei gewöhnlicher Temperatur irgend welche Veränderung erfährt, und erst bei höherer Temperatur sich dieser Addition zugänglich erweist. Es ist dieser Umstand immerhin recht bemerkenswert und findet seine Erklärung in dem befestigenden Einfluss, den die Carboxylgruppe auf den Acrylsäurecomplex nimmt. Die Zimmtcarbonsäure verhält sich in dieser Beziehung wie die Fumarsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer Brom aufnimmt.

Zur Darstellung der gebromten Säure eignet sich folgende Methode:

5 Theile Zimmtcarbonsäure werden mit 4.5 Theilen Brom und etwas Wasser in ein Rohr eingeschlossen und zwei Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich die Reaktionsmasse frei von freiem Brom sowie von Bromwasserstoff, und das Produkt

$$C_6H_4\begin{matrix}CHBrCHBrCO_2H & 1\\ CO_2H & 4'\end{matrix}$$

ist ein unschmelzbarer, in Aether schwer, in Methylalkohol leicht löslicher Körper, der aus letzterem Lösungsmittel in krystallinischen Formen erhalten wird.

Eine Brombestimmung ergab:

Br = 45.28 berechnet Br = 45.45

für $C_{10}H_8O_4Br_2$.

e) Nitrozimmtcarbonsäure.

Von rauchender, kalter Salpetersäure wird Zimmtcarbonsäure nur sehr wenig angegriffen; eine leichtere Nitrirung findet beim Erwärmen auf 40 bis 50° statt. Sehr glatt lässt sich jedoch die Säure in der Kälte nitriren bei Einhaltung folgender Verhältnisse:

In ein Gemenge von 10 Theilen rauchender, von salpetriger Säure befreiter Salpetersäure, und einem Theil concentrirter Schwefelsäure trägt man allmählig 1.5 Theile der fein zerriebenen Säure ein und giesst hierauf die saure Flüssigkeit in kaltes Wasser. Nach mehrstündigem Stehen wird das aus der Flüssigkeit abgeschiedene Reaktionsprodukt, die Nitrozimmtcarbonsäure $C_6H_3\begin{matrix}CHCHCO_2H & 1\\ NO_2 & 2,\\ CO_2H & 4\end{matrix}$ abfiltrirt, ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei sich der Körper in linsenförmigen Aggregaten abscheidet, die sich allmählig zu schönen regelmässigen Tafeln vereinigen, und die bei 287° unter Zersetzung schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab:

H	2.96	berechnet H	2.95
C	50.46	C	50.63

für $C_{10}H_7O_6N$.

Die oben angegebene Stellung der Nitro- zur Acrylsäuregruppe findet ihren direkten Beweis in dem Umstande, dass man von dieser Säure auf dem von Baeyer angegebenen Wege der Indigosynthese [1]) zur Indigodicarbonsäure zu gelangen vermag.

Die von Baeyer beobachtete Blaufärbung [2]) beim Erhitzen der Ortho-Nitrozimmtsäure mit concentrirter Schwefelsäure zeigt die vorliegende Säure nicht.

---

1) Baeyer, Ber. d. d. ch. Ges. XIII. 2260.
2) Baeyer, Ber. d. d. ch. Ges. XIII. 2257.

f) Dibromnitrozimmtcarbonsäure.

Bezüglich der Einwirkung von Brom verhält sich die nitrirte Zimmtcarbonsäure so wie diese, und es wurde nach der bei derselben durchgeführten Arbeitsweise die Einführung von zwei Atomen Brom ins Molekül ermöglicht.

Diese Dibromnitrophenylacrylcarbonsäure zersetzt sich bei 220°, und wird durch starke wässerige Natronlauge nach mehrstündiger Einwirkung verseift unter Bildung eines gelben Körpers, der Nitrophenylpropiolcarbonsäure $C_6H_3\begin{matrix}C:C\,CO_2H & 1\\ NO_2 & 2\\ CO_2H & 4\end{matrix}$, welche in heissem Wasser ziemlich löslich ist und daraus krystallisirt.

IV. Einwirkung der Alkalien auf Terephtalaldehyd.

Aetzende Alkalien zeigen bei ihrer Einwirkung auf Aldehyde im Allgemeinen ein verschiedenes Verhalten; einige, besonders fette Aldehyde, werden verharzt, während in der grossen Mehrzahl der Fälle die Aldehydgruppe theils oxydirt, theils reduzirt wird. Diesem Verhalten schliesst sich auch der Terephtalaldehyd an, wie aus der folgenden Manipulation, welche zugleich eine Trennung der in Frage kommenden Produkte bezweckt, ersichtlich ist.

Die concentrirte, wässerige Natronlauge wirkt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf den Aldehyd ein; nach der vollständigen Zersetzung desselben werden durch Zusatz von viel Wasser die ausgeschiedenen Natronsalze in Lösung gebracht, diese mit Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag mit warmem Wasser wiederholt ausgezogen, wobei eine unschmelzbare Säure, Terephtalsäure, im Rückstand bleibt. Die vereinigten Filtrate werden am Wasserbade stark eingeengt, dann mit Kochsalz ausgesalzen, wobei eine bei 179° bis 180° schmelzende Säure in schönen, zu Gruppen vereinigten Nadeln und flachen Prismen aus der Flüssigkeit abgeschieden wird, welche durch Waschen mit concentrirter Kochsalzlösung gereinigt, und durch Ausziehen mit Aether eventuell vom anhängenden Chlornatrium befreit wird. Durch die Analyse wurde gefunden:

H = 5.26		berechnet H	5.26
C = 62.91		C	63.15

für $C_8H_8O_3$, entsprechend der Alkoholsäure $C_6H_4\begin{matrix}CH_2OH\ 1\\CO_2H\ \ 4\end{matrix}$.

Diese in heissem Wasser und in Aether sehr leicht lösliche Säure ist identisch mit der von Kekulé und Dittmar[1]) aus Brommethylbenzoesäure hergestellten Para-Oxymethylphenylameisensäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure zeigt diese Säure die für Alkohole charakteristische Verharzung unter Rothfärbung nicht.

Aus dem Filtrat nach der Abscheidung dieser Alkoholsäure wird mit Aether der von Grimaux dargestellte Para-Xylilenalkohol[2]) der Flüssigkeit entzogen und in der Form grosser Krystalle vom Schmelzpunkt 118° (Grimaux fand bei seinem Produkt 113°) erhalten.

Diese drei Produkte bilden sich in nahezu gleich grossen Quantitäten.

Alkoholisches Kali wirkt wie wässeriges, doch viel energischer.

---

1) Kekulé-Dittmar. Ann. 162. 342.
2) Grimaux, Jahresb. 1870. 535.

V. Terephtalaldehyd und die Perkin'sche Reaktion.[1])

a) p. Aldehydzimmtsäure.

Die Einwirkung der Natronsalze und der Anhydride der Fettsäuren auf die aromatischen Aldehyde bei höherer Temperatur hat zu einer sehr wichtigen Synthese der ungesättigten, aromatischen Säuren geführt. So wie diese Reaktion in Betreff des sich ergebenden Endproduktes von ganz hervorragender Bedeutung wurde, so blieb sie auch interessant und charakteristisch für den aromatischen Aldehyd. Bei Verwendung eines Doppelaldehydes war es nun in erster Reihe von Wichtigkeit, den Prozess so zu leiten, dass nur die eine Aldehydgruppe angegriffen werde, die andere aber intakt erhalten bliebe. Hiezu eignet sich folgendes Verfahren:

2 Theile Terephtalaldehyd, 2 Theile geschmolzenes Natriumacetat und 3 Theile Essigsäureanhydrid werden auf einer Temperatur von 150 bis 160° bis zur Vollendung der sofort eintretenden lebhaften Reaktion erhalten, was einige Stunden in Anspruch nimmt. Die Reaktionsmasse wird mit Sodalösung in der Wärme ausgezogen, die Lösung mit Schwefelsäure gefällt, und in einem Extraktionsapparate mit Chloroform ausgezogen. Das Chloroform füllt sich allmählig mit einer dichten

1) Perkin, Jahresber. 1877. 789.

Krystallmasse, welche nach der Trennung von der Mutterlauge die gewünschte Aldehydzimmtsäure in vollkommen reinem Zustande darstellt.

Die Elementaranalyse des Silbersalzes ergab:

H	= 2.60	berechnet H	= 2.48
C	= 42.22	C	= 42.40
Ag	= 37.90	Ag	= 38.16

für $C_{10}H_7O_3Ag$, entsprechend der Konstitution

$$C_6H_4\begin{matrix}COH & 1\\ CH\,CH\,CO_2Ag & 4\end{matrix}$$

Diese Aldehydzimmtsäure ist eine in Aether, heissem Wasser, Chloroform schwer lösliche, in heissem Eisessig leicht lösliche Säure, die ihren Lösungsmitteln in der Form flacher Prismen oder Nadeln entfällt, bei 247° schmilzt, und in schönen, grossen Blättern sublimirt.

Der Einfluss, der sich bei der Terephtalaldehydsäure von der Festigkeit des Moleküles auf die Aldehydgruppe geltend macht, macht sich auch bei der Aldehydzimmtsäure bemerkbar: die Silberreduktion tritt nur sehr schwer ein, mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid vermag die Säure nicht in Reaktion zu treten.

Der Aethyläther, mit Alkohol im Chlorwasserstoffstrom erhalten, ist ein Oel, das leicht zu einer strahligkrystallinischen Masse erstarrt und leicht Silber reduzirt.

b) p. Dibromaldehydzimmtsäure.

Der Bromirung ist die Aldehydzimmtsäure leicht zugänglich. Wird dieselbe einem Ueberschuss von Bromdampf ausgesetzt, so nimmt sie quantitativ dieses Element auf zur Bildung von Dibromaldehydzimmtsäure.

Diese Säure löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Alkohol, nicht in Wasser, schmilzt bei 176° unter

Zersetzung. Aus Methylalkohol kann man dieselbe in schönen, prismatischen Krystallen erhalten.

Die Brombestimmung ergab

Br = 47.88 berechnet Br = 47.62

für $C_{10}H_8O_3Br_2$ entsprechend der Konstitution

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH\,Br\,CH\,Br\,CO_2H & 1 \\ COH & 4 \end{matrix}$$

c) Nitroaldehydzimmtsäure.

Beim Eintragen von Aldehydzimmtsäure in kalte, rauchende Salpetersäure findet glatt die Nitrirung der Säure statt, und beim Eintragen der Reaktionsmasse in kaltes Wasser scheidet sich die nitrirte Säure

$$C_6H_3 \begin{matrix} CH\,CH\,CO_2H & 1 \\ NO_2 & 2 \\ CO_2H & 4 \end{matrix}$$

krystallinisch ab. Bei der Elementaranalyse des Silbersalzes wurde gefunden:

H = 2.31	berechnet H =	2.31
C = 34.38	C =	34.68
Ag = 30.91	Ag =	31.21

für $C_{10}H_6O_6NAg + H_2O$.

Diese Säure löst sich sehr wenig in Aether, Chloroform, sehr leicht in heissem Wasser, Eisessig, Aceton und fällt aus diesen Lösungsmitteln in der Form schöner Prismen vom Schmelzpunkt 194°. Mit Aceton und Natronlauge gibt die Säure nicht die Indigoreaktion, wodurch die Stellung der Nitrogruppe charakterisirt ist. Bezüglich der Blaufärbung beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure verhält sich die Nitroaldehydzimmtsäure wie die Nitroterephtalaldehydsäure.

Der Aethyläther $C_6H_3\begin{matrix}COH & 1\\ NO_2 & 3\\ CH\,CH\,CO_2C_2H_5 & 4\end{matrix}$ krystallisirt prismatisch, schmilzt um 80°.

d) p. Phenylendiacrylsäure.

Als das letzte Glied dieser Reihe bleibt hier noch eine Säure zu besprechen, welche aus dem Terephtalaldehyd durch Verwandlung beider Aldehydgruppen in die ungesättigten Seitenketten entstanden gedacht werden kann. Der Herstellung dieser Säure stellten sich von vornherein Schwierigkeiten entgegen, indem der Terephtalaldehyd, wenn man ihn der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in überschüssiger Menge unterwirft, in erster Reihe die Aldehydzimmtsäure bildet, diese aber, sobald sie sich aus dem Reaktionsgemenge abgeschieden hat, einer weiteren Verwandlung durch die angegebenen Agentien nicht fähig ist. Es war deshalb nöthig, zur Herstellung einer Phenylendiacrylsäure zu einem anderen Ausgangsmaterial zu greifen, und es erwies sich da der Aether der Aldehydzimmtsäure bei folgender Arbeitsweise als vorzüglich geeignet:

1 Theil Aldehydzimmtsäureäther wird mit 1 Theil Natriumacetat und 2 Theilen Essigsäureanhydrid mehrere Stunden einer Temperatur von 160° ausgesetzt, bis keine weitere Reaktion mehr bemerkbar ist, und das ganze sich in eine feste Masse verwandelt hat; diese wird in der Wärme, doch ohne zu kochen, mit Sodalösung ausgezogen. Mit Schwefelsäure wird aus dieser Lösung eine bei 200° schmelzende, aus Aether leicht krystallisirbare Aethersäure gefällt, welche durch Kochen mit Natronlauge glatt zur gesuchten Phenylendiacrylsäure führt. Beim

Auskochen mit Eisessig lösen sich die Verunreinigungen und die reine Säure bleibt im Rückstand.

Die Analyse des Silbersalzes ergab:

H	= 1.97	berechnet H	= 1.85
C	= 33.20	C	= 33.33
Ag	= 49.87	Ag	= 50.00

für $C_{12}H_8O_4Ag_2$, entsprechend der Verbindung

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH\,CH\,CO_2Ag & 1 \\ CH\,CH\,CO_2Ag & 4 \end{matrix}$$

Die Säure ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, schmilzt nicht bis 310°. Zum Nachweis der Konstitution wurde die Säure mit Brom behandelt, wobei sich zeigte, dass dieselbe nur schwer die der vollen Sättigung entsprechende Menge aufzunehmen vermag; doch wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Methylalkohol ein reines Produkt erhalten von folgendem Bromgehalt

Br = 59.37 berechnet Br = 59.40

für $C_{12}H_{10}O_4Br_4$.

VI. Condensation mit Aceton.

Von Claisen[1]) wurde gefunden, dass Aldehyde unter Einwirkung verdünnter Natronlauge sich mit Aceton condensiren unter Bildung von Benzilidenverbindungen.

Die Uebertragung dieser Reaktion auf den Terephtalaldehyd ergab, dass sich derselbe in seinem Verhalten dem Benzaldehyd anschliesst, indem beide Aldehydgruppen vollständig zur Geltung gelangen:

1 Theil Terephtalaldehyd wird in der zehnfachen Menge, aus der Bisulfitverbindung hergestelltem Aceton und dem gleichen Volumen Wasser gelöst, und verdünnte Natronlauge hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit deutlich Alkalität zeigt und dieselbe mindestens fünf Minuten behält. Die Condensation tritt sofort ein, und das Produkt derselben fällt als weisser Niederschlag aus der Flüssigkeit. Dieser stellt nach dem Filtriren, Auswaschen, Trocknen über Schwefelsäure ein weisses, an der Luft sich gelb färbendes, amorphes Pulver dar, das in Wasser, Aether, Alkohol nahezu unlöslich ist, sich in Chloroform und insbesondere in Aceton sehr leicht auflöst und aus diesen Lösungsmitteln wieder amorph herausfällt. Zur Reinigung wird die Lösung in Aceton mit Thierkohle in der Wärme behandelt, filtrirt, zur Flüssigkeit das halbe Volumen

1) Claisen, Ber. d. d. ch. Ges. XIV. 2468.

Aether zugesetzt und nun verdunsten gelassen. Das unter diesen Verhältnissen in der Form verfilzter Nadeln erhaltene, reine Produkt ergab bei der Elementaranalyse folgende Daten:

H = 6.64		berechnet H =	6.54
C = 78.28		C =	78.50

für $C_{14}H_{14}O_2$, entsprechend einem p. Phenylendiacrylmethylketon $C_6H_4\begin{matrix}CH\,CH\,CO\,CH_3\ 1\\ CH\,CH\,CO\,CH_3\ 4\end{matrix}$.

VII. Indigodicarbonsäure.

Dieser interessante Körper wurde an der Hand der Indigosynthesen von Baeyer[1]) in folgender Weise hergestellt:

1. Nitroterephtalaldehydsäure $C_6H_4\begin{matrix}COH & 1\\ NO_2 & 2\\ CO_2H & 4\end{matrix}$ wird in der 7 bis 10 fachen Menge reinem Aceton und einer grossen Menge Wasser aufgelöst, Natronlauge hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit deutlich alkalische Reaktion behält, und nun nach weiterer starker Verdünnung noch ein bis zwei Stunden auf 50 bis 60° erwärmt. Die Lösung hat indessen eine schöne dunkelgrüne Färbung angenommen, und verdünnte Schwefelsäure fällt daraus die Indigodicarbonsäure in der Form eines tiefblauen Niederschlages, der nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen einen intensiven Kupferglanz zeigt.

2. Die stark verdünnte Lösung von Nitrophenylpropiolcarbonsäure $C_9H_3\begin{matrix}C:CCO_2H & 1\\ NO_2 & 2\\ CO_2H & 4\end{matrix}$ in kohlensaurem Natron wird erhitzt, etwas Traubenzucker zugesetzt und hierauf Natronlauge bis zur bleibenden Alkalität. Aus der Flüssigkeit, welche allmählig eine schöne grüne Farbe annimmt, wird, wie angegeben, das Produkt abgeschieden.

---

1) Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. XV. 2856. XIII. 2260.

Zur Reinigung, speziell zur Trennung vom unzersetzten Condensationsprodukt, wenn der Indigo auf dem Wege der Acetoncondensation hergestellt wurde, wird die Lösung in Ammoniak mit Chlorbaryum gefällt, das ausgewaschene, in Wasser vertheilte Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt und hierauf mit Ammoniak der Indigo wieder in Lösung gebracht, aus welcher er nach dem Filtriren und Fällen mit Schwefelsäure rein erhalten wird.

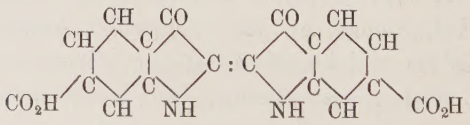
Diese Indigodicarbonsäure ist unlöslich in Chloroform, Aether, Alkohol, löst sich mit tiefblauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser ganz unverändert wieder heraus. In Alkalien löst sie sich mit smaragdgrüner, etwas ins Blaue ziehender Farbe, und diese Lösung zeigt sehr scharf das Spektrum des gewöhnlichen Indigo, doch mit dem Unterschiede, dass die charakteristische breite, dunkle Linie beträchtlich gegen Roth hin verschoben erscheint. Eine Beeinflussung dieses Spektralbildes durch die Basis konnte nicht beobachtet werden, indem eine Lösung des Farbstoffes in Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak ein ganz gleiches Verhalten zeigte.

Die Metallsalze der Indigodicarbonsäure sind in verschiedenen Nüancen grün bis blau gefärbt, nur das Silbersalz ist sepiabraun.

Eine Baryumbestimmung im Barytsalz ergab:

Ba = 28.36 berechnet für $C_{18}H_8N_2O_6Ba$ Ba = 28.25

entsprechend der Formel



Schlusswort.

Als Zusammenfassung der vorliegenden Beobachtungen lässt sich nun das Verhalten des Terephtalaldehydes dahin charakterisiren, dass im Allgemeinen sich dieser Körper in seinem Verhalten dem Benzaldehyd anschliesst, und beide Aldehydgruppen den, dem Prozess entsprechenden Veränderungen unterliegen, dass hingegen dann, wenn bei Substitution der einen Aldehydgruppe der neue Molekularbau eine besondere Festigkeit erhält, die Eigenschaften der zweiten Aldehydgruppe nicht in ihrem Umfange zur Geltung gelangen können; Beispiele der Art bieten die Terephtalaldehydsäure und die Aldehydzimmtsäure.

Eine derartige Einflussnahme eines Atomcomplexes auf einen anderen ist schon wiederholtermassen beobachtet worden, und ich erinnere hier nur, um ein die Arbeit tangirendes Beispiel zu erwähnen, an das Verhalten der Aldehyde und der nitrirten Aldehyde gegen Aceton: während ein Aldehyd mit Aceton condensirt sofort unter Wasserabspaltung die Benzilidenverbindung gibt, bleibt die Condensation beim nitrirten Aldehyd im ersten Stadium, dem der Aldolverbindung stehen, indem letztere durch die Gegenwart der Nitrogruppe existenzfähig wird, und selbst einen hohen Grad von Beständigkeit aufweist.

Fernerhin kommt der befestigende Einfluss, den zwei in der Para-Stellung im Benzolkern befindliche Gruppen

aufeinander ausüben, nicht nur im Aldehydcomplex zum Vorschein, sondern macht sich allenthalben bemerkbar in einer Abschwächung der den einzelnen Atomgruppirungen charakteristischen Reaktionen, wie zum Beispiel der Eigenschaften der ungesättigten Gruppen in der Zimmtcarbonsäure und der Nitrozimmtcarbonsäure, oder in der Verdeckung der Eigenschaften der Alkoholgruppe der Para-Oxymethylbenzoësäure.

Hiebei ist aber ganz bemerkenswert, dass diese Abnormitäten wesentlich durch das Vorhandensein einer Carboxylgruppe bedingt werden, die somit durch ihren Einfluss auf die Para-Stellung dem Molekül ein ganz besonderes Gepräge zu geben im Stande ist.